

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-174442  
(43)Date of publication of application : 27.10.1982

---

(51)Int.Cl. C23C 3/02

---

(21)Application number : 56-059788

(71)Applicant : TOKYO MEKKI:KK

(22)Date of filing : 22.04.1981

(72)Inventor : KOTANINO HIDEKATSU

---

## (54) FORMATION OF BLACK NICKEL FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a uniform black nickel film with superior adhesion and wear resistance on the surface of a body to be treated by subjecting the surface to nonelectrolytic nickel plating using a phosphorus compound as a reducing agent and by immersing the plated product in an acidic bath contg. permanganate.

**CONSTITUTION:** The surface of a body to be treated such as a solar heat absorbing plate or a decoration is subjected to nonelectrolytic nickel plating using a phosphorus compound such as hydrophosphite as a reducing agent to form a nickel plated film having bout 3 $\mu$ m thickness. The plated product is then immersed in a soln. prepared by dissolving sodium or potassium permanganate in an acid soln. such as sulfuric acid to convert the plated film into a black nickel film. The plated product may be electrolytically oxidized as an anode in an acidic soln. of permanganate as an electrolytic soln. without carrying out the immersion.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭57—174442

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 C 3/02

識別記号  
102

庁内整理番号  
7011—4K

④ 公開 昭和57年(1982)10月27日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 黒色ニッケル皮膜を形成する方法

⑮ 特 願 昭56—59788

⑯ 出 願 昭56(1981)4月22日

⑰ 発 明 者 小谷野英勝

東京都目黒区下目黒2丁目13番

7号株式会社東京鍍金

⑱ 出 願 人 株式会社東京鍍金

東京都目黒区下目黒2丁目13番  
7号

⑲ 代 理 人 弁理士 浅野豊司

明 細 書

1. 発明の名称

黒色ニッケル皮膜を形成する方法

2. 特許請求の範囲

(1) 被処理体表面にりん化合物を還元材として無電解ニッケルめつきを施し、ついでそのめつき製品を過マンガン酸酸性浴に浸漬させることを特徴とする被処理体に黒色ニッケル皮膜を形成させる方法。

(2) 被処理体にりん化合物を還元材として無電解ニッケルめつきを施し、得られためつき製品を陽極として過マンガン酸酸性溶液を電解液として電解酸化をすることを特徴とする被処理体に黒色ニッケル皮膜を形成する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は表面に黒色ニッケル皮膜を形成させる方法に関するものである。

ニッケル皮膜は耐蝕性が特に優れ、硬度が高く、耐摩耗性に優れているので各分野に広く利用されている。最近ニッケルめつきを施し、さ

らに黒色化したものが太陽熱吸収板、光学機器、装飾品等に盛んに用いられるようになった。

ニッケル皮膜を得るには電気めつき法と無電解めつき法とがあるが、無電解めつき法は洗浄、活性化の前処理したのち、無電解めつき浴に被めつき体を浸漬するだけできわめて短時間に、しかも全面均一にピンホールがなく、所望の厚みを有するニッケル皮膜が浸漬時間に対応して得られる特長を有している。

従来、ニッケル皮膜を黒色化するには無電解めつきを施した後、ニッケル皮膜を塗装、化成処理、黒色電気めつきする方法又は無電解ニッケルめつき被膜を硝酸で酸化する方法が採られている。しかし、後者の方法はめつき被膜及び素地が硝酸によりその多くが損傷される。

前者の塗装及び化成処理を行なう方法は、いずれも得られる黒色ニッケル皮膜はほぼ均一となるが、光吸収特性、耐蝕性及び耐摩耗性に懸点があり、電気めつきする方法は例えば黒色クロムめつき又は黒色亜鉛めつきを行なうので、

得られる黒色皮膜が均一とならず、かつ光吸収性、耐摩耗性及び耐蝕性にさらに要望される点が多かつた。

本発明者らは前述した欠点を排除し、光吸収性、耐摩耗性及び耐蝕性にすぐれ、ほぼ均一に黒色ニッケル皮膜を表面に形成させる方法を提供すべく研究した結果、無電解ニッケルめつきを行なうさい、還元材にりん酸系化合物を用いて、ニッケルめつき層にりんを含有する皮膜を被処理体表面上に形成させ、ついでそのめつき製品を酸性過マンガン酸溶液に浸漬して両者を反応させればニッケルめつき層は超黒色化すると

の知見を得て本発明を完成するにいたつた。

本発明の要旨は被処理体表面にりん化合物を還元材として無電解ニッケルめつきを施し、ついでその無電解ニッケルめつき被膜を過マンガン酸酸性浴に浸漬させることを特徴とするものである。

被処理体には金属、磁器製品、プラスチック製品等無電解ニッケルめつきが施せる物質なら

ば限定されない。

つて金属表面にさらに一層均一に黒色ニッケル皮膜を形成することができる。

本発明の方法によれば、黒色ニッケル皮膜はならん損傷せずに、密着性がすぐれ、かつ均一に耐蝕性及び耐摩耗性にすぐれた超黒色化した無電解ニッケルめつき被膜を表面に形成させることができる。

つきに本発明の実施態様を実施例について説明するが本発明はこれらによつて限定されるものではない。

#### 実施例 1

5 cm × 5 cm × 0.5 cm の鉄板をアルカリ液洗浄、水洗、希薄酸液洗浄及び水洗いによる洗浄を施したのち、下記組成を有する無電解めつき液に 90℃ 10 分間浸漬した。

NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	80 g / l
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	10 g / l
HOOH, COONa	50 g / l
pH	4.5 ~ 6.0

得られたニッケルめつき被膜は 8 μ の厚みを有

し、りんを 7% 含有していた。

このニッケルめつき体を KMnO<sub>4</sub> 10 g / l、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 g / l の溶液に 80℃ に 1 分間浸漬したところ、ニッケル被膜は損傷されることなく均一に超黒色化された。

実施例 2

5 cm × 5 cm × 0.5 cm の銅板を洗浄したのち、その板面上に NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O 20 g / l、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O 5 g / l グリコール酸ナトリウム 25 g / l pH 4.5 ~ 6.0 の溶液に 80℃ で 15 分間浸漬してニッケルめつき被膜を形成させた。得られた被膜の厚みは 4 μ でりんを 9% 含有していた。

このニッケルめつき体を NaMnO<sub>4</sub> 20 g / l、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 g / l の溶液に 80℃ 80 秒間浸漬したところ、処理した被膜は損傷することなく超黒色化された。

比較例 1

実施例 1 に用いたと同じサイズの鉄板を実施例 1 と同じように洗浄し、実施例 1 と同じ無電

解めつき浴に同じ90℃で浸漬時間を2分～17分に変えて厚みが5μ、8μ、1μであるニッケルめつき被膜を形成させた。得られたそれぞれのニッケルめつき体をHNO<sub>3</sub>：水重量比が1：1である硝酸液に40℃、15秒浸漬したがニッケルめつき被膜が8μ、1μのものは硝酸液により侵蝕され、かろうじて厚み5μのものが黒色化したニッケル被膜が不均一な層となつて残存した。

## 実施例3

実施例1に用いたと同じような鉄板を洗浄した後、NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 30g/l、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O 10g/l、くえん酸ナトリウム10g/lからなる組成液を、そのpHが4.5となるようにしたものを無電解めつき液として、前記鉄板をこの中に90℃1分間浸漬して無電解めつきを施した。得られためつきをした鉄板を過マンガン酸ナトリウム20g/l、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10g/lの溶液中に40℃1分間浸漬したところ、超黒色のニッケル皮膜が均一に得られた。

## 実施例4

実施例1に用いたと同じ鉄板を洗浄し、<sup>方法に準じて</sup>ついで無電解めつきを施した。

これを陽極として、KMnO<sub>4</sub> 5g/l、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10g/lを電解酸化液とし、かつ陽極電流密度を0.05～1A/dm<sup>2</sup>、電解浴の温度を10～50℃として、時間30秒～数分間通電した。この結果いずれのめつき体も超黒色化された。

## 実施例5

セラミック板を慣用の方法、塩化錫－塩酸溶液で感応化して、ついでパラジウム液を用いて活性化し、さらに実施例1に準じてニッケル無電解めつきをし、ついで黒色化したところ華麗なる超黒色のニッケル皮膜が形成された。

特許出願人 株式会社 東京 鍍金  
代理人 弁理士 浅 野 豊 司